## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-311090

(43) Date of publication of application: 09.11.2001

(51)Int.Cl.

C10M135/22

C10M137/02

C10M137/04

C10M137/08

C10M137/10

// C10N 10:04

C10N 30:06

C10N 40:00

C10N 40:04

(21)Application number: 2000-127603

(71)Applicant: NIPPON MITSUBISHI OIL CORP

(22)Date of filing:

27.04.2000

(72)Inventor:

SHIRAHAMA SHINICHI

**OKAWA TETSUO** 

## (54) LUBRICATING OIL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lubricating oil composition having excellent extreme pressure properties and frictional properties, suitably useful as a lubricating oil for power transmission mechanism especially as a manual or an automatic transmission oil of automobile or a lubricating oil for common lubrication of a tractor and a building

SOLUTION: This lubricating oil composition having excellent extreme pressure properties and frictional properties is obtained by adding 0.01-10.0 mass % based on the total of the composition of a polysulfide compound of formula (1) (R1 and R3 are each a 6-30C alkyl group or alkenyl group; R2 is

$$R^{1} = \left[ \xi S \frac{\lambda}{\lambda} - R^{2} \right]_{m} + \left[ \xi S \frac{\lambda}{\lambda} - R^{3} \right] \tag{1}$$

a 6-30C alkylene group; x and y are each independently 1-15; n is 0-2) to a base oil of lubricating oil.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.03.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001 — 311090 (P2001 — 311090A)

(43)公開日 平成13年11月9日(2001.11.9)

(51)Int.Cl.7	識別記号	FΙ				<del>テ</del> ・	-73-ド(参考)
C 1 0 M 135/22		C 1 0 M 135/22			4H104		
137/02		137/02					
137/04			13	7/04			
137/08			13	7/08			
137/10			13	7/10		Α	
	審查請求	未請求	請求項	の数 6	OL	(全 17 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特願2000-127603(P2000-127603)	(71)	出願人	000004	1444		
				日石三	菱株式	会社	
(22)出顧日	平成12年4月27日(2000.4.27)	1.27) 東京都港区西新橋 1 丁目 3 番12号			<b>账12号</b>		
		(72)	発明者	白濱	真一		
•				神奈川	県横浜	市中区千鳥町	8番地 日石三
		ŀ		菱株式	会社瀏	滑油部潤滑油	开究所内
		(72)	発明者	川大	哲夫		
						新橋一丁目37	對12号 日石三
					会社酒	滑油部内	
		(74)	代理人	100103	3285		
					森田		1名)
		F夕	一ム(参	考) 48	1104 BG	I2C BHO2C BHO	3C BH05C
					BHO	OGC BHO7C BHO	8C DAO2A
					EBO	02 FA02 LA03	PAO3 PA50

## (54) 【発明の名称】 潤滑油組成物

## (57)【要約】

【課題】 特に、自動車の手動または自動変速機油や、トラクターや建設機械の共通潤滑用潤滑油等の動力伝達機構用潤滑油としての使用に適する極圧性と摩擦特性に優れた潤滑油組成物を提供する。

【解決手段】 潤滑油基油に、下記式(1)で表されるポリサルファイド化合物を組成物全量基準で0.01~10.0質量%を含有させることにより優れた極圧性と摩擦特性を有する潤滑油組成物が得られる。

【化1】

$$R^{1} - \left[ \left( S \right)_{x} - R^{2} \right]_{x} \left( S \right)_{y} - R^{3}$$
 (1)

(式(1)中、 $R^1$ および $R^3$ は炭素数  $6 \sim 30$ のアルキル基又はアルケニル基であり、 $R^2$ は炭素数  $6 \sim 30$ のアルキレン基を示す。xおよびyはそれぞれ独立に  $1 \sim 15$ であり、nは $0 \sim 2$ である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 潤滑油基油に、下記式(1)で表されるポリサルファイド化合物を組成物全量基準で0.01~10.0質量%含有してなることを特徴とする潤滑油組成物。

1

[化1]

$$R^{1} + \left\{S \times R^{2} + R^{3} + R^{3} \right\}$$
 (1)

(式(1)中、 $R^1$ および $R^3$ は炭素数  $6\sim30$ のアルキル基又はアルケニル基であり、それぞれ同一であっても 10 異なってもよい。また $R^2$ は炭素数  $6\sim30$ のアルキレン基を示す。xおよびyはそれぞれ独立に  $1\sim15$ であり、nは  $0\sim2$  である。)

【請求項2】 式(1)中、 $R^1$ および $R^3$ は炭素数10~30のアルキル基又はアルケニル基であり、 $R^2$ は炭素数10~30のアルキレン基であることを特徴とする請求項1に記載の潤滑油組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の潤滑油組成物において、さらに下記式(2)で表されるリン酸エステル、下記式(3)で表される亜リン酸エステル、およびこれらリン系化合物の誘導体の中から選ばれる1種の化合物又は2種以上の化合物の混合物を組成物全量基準でリン元素量として0.005~0.5質量%含有してなることを特徴とする潤滑油組成物。

【化2】

$$\begin{array}{c} X^{2}R^{5} \\ R^{4}X^{1} - \stackrel{1}{P} - X^{3}R^{6} \\ & & \\ & & \\ & & \\ \end{array} \tag{2}$$

(式(2)中、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ個別に、水素原子又は炭素数  $1 \sim 30$ の炭化水素基を示し、かつ、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ のうち少なくとも 1つは炭化水素基であり、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ は、それぞれ個別に、酸素原子又は硫黄原子を示す。)

[化3]

$$X^{6}R^{8}$$
  
 $R^{7}X^{5}-\stackrel{1}{P}-X^{7}R^{9}$  (3)

(式(3)中、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は、それぞれ個別に、水素原子又は炭素数  $1 \sim 3$ 0の炭化水素基を示し、かつ、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ のうち少なくとも 1つは炭化水素基であり、 $X^5$ 、 $X^6$ 及び $X^7$ は、それぞれ個別に、酸素原子又は硫黄原子を示す。)

【請求項4】 請求項1、2又は3に記載の潤滑油組成物において、さらに下記式(7)で表されるジチオリン酸亜鉛を組成物全量基準で0.05~5.0質量%含有してなることを特徴とする潤滑油組成物。

【化4】

$$R^{22}O$$
 S  $S$   $S$   $OR^{24}$  (7)  $R^{23}O$  S  $S$   $S$   $OR^{25}$ 

(式 (7) 中、 $R^{2}$ 、 $R^{2}$ 、 $R^{2}$  及び $R^{2}$  は、それぞれ 50 げる特性を持つ摩擦調整剤が添加された潤滑油組成物が

個別に、炭素数  $1 \sim 18$ のアルキル基若しくはアリール基、又は炭素数  $7 \sim 18$ のアルキルアリール基を示す。)

【請求項5】 手動変速機用または自動変速機用潤滑油であることを特徴とする請求項1、2、3又は4に記載の潤滑油組成物。

【請求項6】 トラクター及び建設機械用共通潤滑用潤滑油であることを特徴とする請求項1、2、3又は4に記載の潤滑油組成物。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は潤滑油組成物に関し、詳しくは、優れた摩擦特性とその持続性を有し、特に摩擦により影響をうける部位を持つ機構に使用される潤滑油組成物に関する。具体的には、シンクロナイザリングを使用した手動変速機用または自動変速機用潤滑油や、トラクターや建設機械に使用される変速機とブレーキを同時に潤滑する共通潤滑用潤滑油等の動力伝達機構用の潤滑油としての使用に特に適する潤滑油組成物に関する。

[0002]

40

【従来の技術】一般にギヤ油にはSP系添加剤と呼ばれるイオウ系添加剤とリン系添加剤を主成分とする添加剤が使用される。これはこの添加剤が極圧性と呼ばれる耐摩耗性や耐焼き付き性に優れた性能をもつためである。ところがシンクロメッシュ機構にシンクロナイザリングを使用した自動車用手動または自動変速機では、変速時にシンクロナイザリングとギヤコーンの間に十分な動摩擦係数がないと、なかなか同期せず変速に時間を要したり、変速操作に過度の力が必要になる。また変速時にシンクロナイザリングとギヤコーンの間の静摩擦係数が高いと引っ掛かりと呼ばれる不具合が生じ易い。これは変速操作時、いったん静止したシンクロナイザリングを若干ギヤコーン上で滑らす必要があり、このときの静摩擦係数が高いと引っかかりが発生するためである。

【0003】従来使用されているSP系添加剤はこの摩擦特性を悪化させることが知られている。特にSP系添加剤の主成分の一つである公知のポリサルファイドは銅系シンクロナイザリングの摩耗を促進するため急激な動摩擦係数の低下を招き、また静摩擦係数も非常に高いためにSP系添加剤系の手動または自動変速機用潤滑油組成物では十分な変速操作性が得られていなかった。一方、トラクターや建設機械では変速機と車輪のブレーキは同じ潤滑油で潤滑する共通潤滑がほとんどである。このため、使用する潤滑油にはギヤ油としての高い極圧性と同時にブレーキ鳴き防止の性能が要求される。ブレーキ鳴きは湿式ブレーキ(湿式摩擦機構を利用したブレーキ鳴きは湿式ブレーキ(湿式摩擦機構を利用したブレーキのスティックスリップ又は自励振動によって発生する。これを防ぐには、より低速滑り条件で摩擦係数を下ばる鈍性を持つ摩擦調整剤が添加された潤滑油組成物が

使用される。しかしながら従来のトラクター用もしくは 建設機械の潤滑油組成物の性能は十分でなく、しばしば ブレーキ鳴きを生じ製品のクレームが発生していた。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、このような実情に鑑みなされたものであり、その目的は、特に、自動車の手動変速機油または自動変速機油や、トラクターや建設機械の共通潤滑用潤滑油等の動力伝達機構用潤滑油としての使用に適する、優れた極圧性と摩擦特性を有する潤滑油組成物を提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、潤滑油基油に、下記一般式(1)で表されるポリサルファイド化合物を組成物全量基準で0.01~10.0質量%含有してなることを特徴とする潤滑油組成物である。

[0006]

[化5]

$$R^{1} = \left[ \left( S \right)_{x} - R^{2} \right]_{x} \left( S \right)_{y} - R^{3}$$
 (1)

(式(1)中、 $R^1$ および $R^3$ は炭素数  $6 \sim 30$ のアルキ 20 ル基又はアルケニル基であり、それぞれ同一であっても異なってもよい。また $R^2$ は炭素数  $6 \sim 30$ のアルキレン基を示す。xおよびyはそれぞれ独立に $1 \sim 15$ であり、nは $0 \sim 2$ である。)

[0007]

【発明の実施の形態】以下、本発明の内容をさらに詳細に説明する。本発明の潤滑油組成物は、潤滑油基油に、(A)下記一般式(1)で表されるポリサルファイド化合物を組成物全量基準で0.01~10.0質量%含有

する。 【0008】

【化6】

$$R^{1} + \left\{S \right\}_{R} + R^{2} + \left\{R^{3}\right\}_{R} +$$

(式(1)中、 $R^1$ および $R^3$ は炭素数  $6 \sim 30$ のアルキル基又はアルケニル基であり、それぞれ同一であっても異なってもよい。また $R^2$ は炭素数  $6 \sim 30$ のアルキレン基を示す。xおよびyはそれぞれ独立に  $1 \sim 15$ であり、nは  $0 \sim 2$  である。)

【0009】式(1)において、 $R^1$ および $R^3$ はそれぞ 40れ個別に炭素数 6~30のアルキル基又はアルケニル基である。 $R^2$ は炭素数 6~30のアルキレン基である。 $R^1$ ~ $R^3$ の炭素数が 6未満や30を越える場合は、潤滑油の摩擦特性が悪化するため、それぞれ好ましくない。さらに、静摩擦係数の低減効果という点で、 $R^1$ ~ $R^3$ の炭素数は10~30であることが好ましく、12~24であることが特に好ましい。また、x, y はそれぞれ独立に1~15の整数であるが、化合物としての安定性や腐食性という面で、それぞれ10以下であることが好ましい。なお  $[-(S)_*-R^2-]_*$ で示される各繰り返し単位の 50

中の x は、他の繰り返し単位の中の x とおのおの独立で あり、それぞれ異なってもよくまた同じであっても良 い。

【0010】R'およびR'としては、具体的には例え ば、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、 デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、 テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘ プタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシ ル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テ トラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプ タコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコ ンチル基等のアルキル基(これらアルキル基は直鎖状で も分枝状でも良い);ヘキセニル基、ヘプテニル基、オ クテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル 基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル 基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセ ニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、イコセニ ル基、ヘンイコセニル基、ドコセニル基、トリコセニル 基、テトラコセニル基、ペンタコセニル基、ヘキサコセ ニル基、ヘプタコセニル基、オクタコセニル基、ノナコ セニル基、トリアコンテニル基等のアルケニル基(これ らアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良く、また二重 結合の位置も任意である);等が挙げられる。またアル キル基又はアルケニル基は、摩擦特性に優れる点から直 鎖状が好ましい。さらに酸化安定性の面からアルキル基 が好ましい。

【0011】R<sup>2</sup>としては、具体的には、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン 基、ウンデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、イコシレン基、ヘンイコシレン基、ドコシレン基、トリコシレン基、テトラコシレン基、ペンタコシレン基、ヘキサコシレン基、ヘプタコシレン基、オクタコシレン基、ノナコシレン基、トリアコンチレン基等のアルキレン基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い)が挙げられる。

【0012】本発明のポリサルファイド化合物中の硫黄の含有量としては特に制限はないが、その下限は5質量%、好ましくは15質量%である。硫黄の含有量が少なすぎると化合物としての反応性が落ちたり、極圧性が低下するおそれがある。また、その上限は70質量%、好ましくは60質量%である。硫黄の含有量が多すぎると化合物として不安定になり、貯蔵安定性に問題がでてきたり、反応性が高すぎ腐食性が高くなるというおそれがある。また、本発明の潤滑油組成物においては、ポリサルファイド化合物として、式(1)で表される構造の異なる2種以上のポリサルファイド化合物の混合物も用いることができる。

【0013】本発明の潤滑油組成物においては、式

(1)で表されるポリサルファイド化合物(以下(A) 成分ともいう。)を含有することにより、潤滑油組成物 が手動または自動変速機や、トラクターあるいは建設機 械に用いられた場合、手動または自動変速機で使用され るシンクロナイザリングや、トラクターもしくは建設機 械で使用される湿式プレーキの材質である銅合金での動 摩擦係数(με)を高く保持するとともに、静摩擦係数 (μ.) を低下させることができる。本発明の潤滑油組 成物における(A)成分の含有量の下限値は、組成物全 量基準で0.01質量%、好ましくは0.05質量%で あり、一方、その上限値は、組成物全量基準で10.0 質量%、好ましくは5.0質量%である。本発明のポリ サルファイド化合物の含有量が組成物全量基準で0.0 1質量%に満たない場合は、ポリサルファイド化合物配 合による極圧性ならびに摩擦特性の改善効果に乏しく、 一方、含有量が組成物全量基準で10.0質量%を越え る場合は、ポリサルファイドの腐食性が大きくなり過ぎ るため、それぞれ好ましくない。

【0014】また、本発明の潤滑油組成物における基油としては、通常の潤滑油の基油として用いられる任意の 20 鉱油及び/又は合成油が使用できる。鉱油としては、例えば、原油を常圧蒸留して得られる常圧残油を減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の各種精製処理等を適宜組み合わせて精製したパラフィン系、ナフテン系等の油やノルマルパラフィン等が使用できる。

【0015】また合成油としては、特に制限はないが、  $ポリ-\alpha-オレフィン(1-オクテンオリゴマー、1-$ デセンオリゴマー、エチレンープロピレンオリゴマー 等)及びその水素化物、イソブテンオリゴマー及びその 水素化物、イソパラフィン、アルキルベンゼン、アルキ ルナフタレン、ジエステル(ジトリデシルグルタレー ト、ジ2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルア ジペート、ジトリデシルアジペート、ジ2-エチルヘキ シルセバケート等)、ポリオールエステル(トリメチロ ールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペ ラルゴネート、ペンタエリスリトール2-エチルヘキサ ノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネート等)、 ポリオキシアルキレングリコール、ジアルキルジフェニ ルエーテル、並びにポリフェニルエーテル等が使用でき る。なお、これら潤滑油基油の動粘度は、特に限定され ず任意であるが、通常、100℃における動粘度が1~  $50 \,\mathrm{mm}^2/\mathrm{s}$ 、好ましくは2~20  $\,\mathrm{mm}^2/\mathrm{s}$ であるも のを用いるのが望ましい。

分のリン系化合物としては、具体的には、下記の一般式 (2)で表されるリン酸エステル、下記の一般式(3) で表される亜リン酸エステル、およびこれらリン系化合 物の誘導体の中から選ばれる1種の化合物又は2種以上 の化合物の混合物等が挙げられる。

[0017]

【化7】

$$R^4X^1 - P - X^3R^6$$
 (2)

式(2)中、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ個別に、水素原子又は炭素数  $1 \sim 30$ の炭化水素基を示し、かつ、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ のうち少なくとも 1 つは炭化水素基であり、 $X^4$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ は、それぞれ個別に、酸素原子又は硫黄原子を示す。

[0018]

【化8】

$$X^{6}R^{8}$$
 $R^{7}X^{5} - P - X^{7}R^{9}$  (3)

式(3)中、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は、それぞれ個別に、水素原子又は炭素数  $1\sim30$ の炭化水素基を示し、かつ、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ のうち少なくとも 1 つは炭化水素基であり、 $X^8$ 、 $X^8$ 及び $X^7$ は、それぞれ個別に、酸素原子又は硫黄原子を示す。

【0019】上述したとおり、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び $R^9$ は、それぞれ個別に、水素原子又は炭素数  $1\sim30$ の炭化水素基であり、好ましくは水素原子又は炭素数  $3\sim30$ の炭化水素基、より好ましくは水素原子又は炭素数  $4\sim24$ の炭化水素基を示す。ここで、 $R^4$ 、 $R^5$  及び $R^6$ のうち少なくとも 1 つは炭化水素基であり、 $R^7$ 、 $R^8$  及び $R^9$  のうち少なくとも 1 つは炭化水素基である。 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^5$ 、 $R^5$ 、 $R^7$  、 $R^8$  および $R^9$  の炭化水素基の炭素数が 30 を超える場合は、潤滑油組成物の摩擦特性が悪化するため好ましくない。

【0020】このような炭素数1~30の炭化水素基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、マプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基等のアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ドラーニル基、テトラデセニル基、ドブセニル基、テトラデセニル基、ドブセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ドブセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ドブセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、アクデカニル基、アクティール基、アクティール

る。

セニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、イコセ ニル基、ヘンイコセニル基、ドコセニル基、トリコセニ ル基、テトラコセニル基、ペンタコセニル基、ヘキサコ セニル基、ヘプタコセニル基、オクタコセニル基、ノナ コセニル基、トリアコンテニル基等のアルケニル基(こ れらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良く、また二 重結合の位置も任意である);シクロペンチル基、シク ロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5~7のシ クロアルキル基;メチルシクロペンチル基、ジメチルシ クロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエ チルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメ チルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル 基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル 基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘ プチル基、ジェチルシクロヘプチル基等の炭素数6~1 1のアルキルシクロアルキル基(アルキル基の置換位置 は任意である);フェニル基、ナフチル基等のアリール 基:トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピ ルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル 基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチ ルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、 ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数 7~18の各アルキルアリール基(アルキル基は直鎖状 でも分枝状でも良く、また二重結合の位置も任意であ る);ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピ ル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニ ルヘキシル基等の炭素数7~12の各アリールアルキル 基(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良く、またアリ ール基の置換位置も任意である)等が挙げられるが、こ れらの中でもアルキル基、アルケニル基、アリール基又 30 はアルキルアリール基であるのが好ましい。

【0021】また、リン系化合物の誘導体としては、具 体的には例えば、リン酸、亜リン酸、前記式(2)にお いてR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>2</sup>のうち1つ又は2つが水素である 酸性リン酸エステル若しくは前記式(3)において R'、R°及びR"のうち1つ又は2つが水素である酸性 亜リン酸エステル等のリン系化合物に、アンモニアや炭 素数1~8の炭化水素基又は水酸基含有炭化水素基のみ を分子中に含有するアミン化合物等の含窒素化合物を作 用させて、残存する酸性水素の一部又は全部を中和した 塩等が挙げられる。

【0022】この含窒素化合物としては、具体的には例 えば、アンモニア;モノメチルアミン、モノエチルアミ ン、モノプロピルアミン、モノブチルアミン、モノペン チルアミン、モノヘキシルアミン、モノヘプチルアミ ン、モノオクチルアミン、ジメチルアミン、メチルエチ ルアミン、ジエチルアミン、メチルプロピルアミン、エ チルプロピルアミン、ジプロピルアミン、メチルブチル アミン、エチルプチルアミン、プロピルブチルアミン、 ジプチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミ

ン、ジへプチルアミン、ジオクチルアミン等のアルキル アミン(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);モ ノメタノールアミン、モノエタノールアミン、モノプロ パノールアミン、モノブタノールアミン、モノペンタノ ールアミン、モノヘキサノールアミン、モノヘプタノー ルアミン、モノオクタノールアミン、モノノナノールア ミン、ジメタノールアミン、メタノールエタノールアミ ン、ジエタノールアミン、メタノールプロパノールアミ ン、エタノールプロパノールアミン、ジプロパノールア ミン、メタノールブタノールアミン、エタノールブタノ ールアミン、プロパノールブタノールアミン、ジブタノ ールアミン、ジペンタノールアミン、ジヘキサノールア ミン、ジヘプタノールアミン、ジオクタノールアミン等 のアルカノールアミン(アルカノール基は直鎖状でも分 枝状でも良い);及びこれらの混合物等が挙げられる。 【0023】(B)成分のリン系化合物としては、摩擦 特性により優れる点から、前記式(2)において R'、 R°及びR°のうち1つ又は2つが水素である酸性リン酸 エステル若しくは前記式(3)においてR<sup>1</sup>、R<sup>8</sup>及びR 『のうち1つ又は2つが水素である酸性亜リン酸エステ ル、又は上述したようなこれらリン系化合物のアミン 塩、アルカノールアミン塩等がより好ましく用いられ

【0024】(B)成分として特に好ましい化合物とし ては、具体的には、モノブチルホスフェート、モノペン チルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノペ プチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノ ノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノウ ンデシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モ ノトリデシルホスフェート、モノテトラデシルホスフェ ート、モノペンタデシルホスフェート、モノヘキサデシ ルホスフェート、モノヘプタデシルホスフェート、モノ オクタデシルホスフェート、モノノナデシルホスフェー ト、モノイコシルホスフェート、モノヘンイコシルホス フェート、モノドコシルホスフェート、モノトリコシル ホスフェート、モノテトラコシルホスフェート等のモノ アルキルホスフェート(アルキル基は直鎖状でも分枝状 でも良く、またチオホスフェートであっても良い);モ ノオクタデセニルホスフェート等のモノアルケニルホス フェート(アルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良く、 二重結合の位置も任意であり、またチオホスフェートで あっても良い);モノフェニルホスフェート、モノクレ ジルホスフェート等のモノ(アルキル)アリールホスフ ェート(アルキル基の置換位置は任意であり、またチオ ホスフェートであっても良い);ジブチルホスフェー ト、ジペンチルホスフェート、ジヘキシルホスフェー ト、ジペプチルホスフェート、ジオクチルホスフェー ト、ジノニルホスフェート、ジデシルホスフェート、ジ ンウンデシルホスフェート、ジドデシルホスフェート、 50 ジトリデシルホスフェート、ジテトラデシルホスフェー

40

q

ト、ジペンタデシルホスフェート、ジヘキサデシルホス フェート、ジヘプタデシルホスフェート、ジオクタデシ ルホスフェート、ジノナデシルホスフェート、ジイコシ ルホスフェート、ジへンイコシルホスフェート、ジドコ シルホスフェート、ジトリコシルホスフェート、ジテト ラコシルホスフェート等のジアルキルホスフェート(ア ルキル基は直鎖状でも分枝状でも良く、またチオホスフ ェートであっても良い);ジオクタデセニルホスフェー ト等のジアルケニルホスフェート(アルケニル基は直鎖 状でも分枝状でも良く、二重結合の位置も任意であり、 またチオホスフェートであっても良い);ジフェニルホ スフェート、ジクレジルホスフェート等のジ(アルキ ル) アリールホスフェート (アルキル基の置換位置は任 意であり、またチオホスフェートであっても良い);モ ノブチルホスファイト、モノペンチルホスファイト、モ ノヘキシルホスファイト、モノペプチルホスファイト、 モノオクチルホスファイト、モノノニルホスファイト、 モノデシルホスファイト、モノウンデシルホスファイ ト、モノドデシルホスファイト、モノトリデシルホスフ ァイト、モノテトラデシルホスファイト、モノペンタデ シルホスファイト、モノヘキサデシルホスファイト、モ ノヘプタデシルホスファイト、モノオクタデシルホスフ ァイト、モノノナデシルホスファイト、モノイコシルホ スファイト、モノヘンイコシルホスファイト、モノドコ シルホスファイト、モノトリコシルホスファイト、モノ テトラコシルホスファイト等のモノアルキルホスファイ ト(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い、またチオ ホスファイトであっても良い);モノオクタデセニルホ スファイト等のモノアルケニルホスファイト(アルケニ ル基は直鎖状でも分枝状でも良く、二重結合の位置も任 意であり、またチオホスファイトであっても良い);モ ノフェニルホスファイト、モノクレジルホスファイト等 のモノ(アルキル)アリールホスファイト(アルキル基 の置換位置は任意であり、またチオホスファイトであっ ても良い);ジブチルホスファイト、ジペンチルホスフ ァイト、ジヘキシルホスファイト、ジペプチルホスファ イト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイ ト、ジデシルホスファイト、ジンウンデシルホスファイ ト、ジドデシルホスファイト、ジトリデシルホスファイ ト、ジテトラデシルホスファイト、ジペンタデシルホス ファイト、ジヘキサデシルホスファイト、ジヘプタデシ ルホスファイト、ジオクタデシルホスファイト、ジノナ デシルホスファイト、ジイコシルホスファイト、ジヘン イコシルホスファイト、ジドコシルホスファイト、ジト リコシルホスファイト、ジテトラコシルホスファイト等 のジアルキルホスファイト(アルキル基は直鎖状でも分 枝状でも良く、またチオホスファイトであっても良 い):ジオクタデセニルホスファイト等のジアルケニル ホスファイト(アルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良

く、二重結合の位置も任意であり、またチオホスファイ

トであっても良い);ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト等のジ(アルキル)アリールホスファイト(アルキル基の置換位置は任意であり、またチオホスファイトであっても良い);これらリン系化合物と上述したようなアミン、アルカノールアミンとの塩;又はこれらの混合物等が挙げられる。

【0025】なお、(B)成分が、式(2)のR、R、若しくはR、のうち1つ若しくは2つ、又は、式(3)のR、R、若しくはR、のうち1つ若しくは2つが、炭素数6以上、好ましくは炭素数9以上のアルキル基又はアルケニル基、より好ましくは、ラウリル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基、オレイル基等の直鎖アルキル基又は直鎖アルケニル基であり、他が水素原子であるリン酸エステル(チオリン酸エステルでも良い)や亜リン酸エステル(チオ亜リン酸エステルでも良い)である場合は、特に潤滑油組成物の初期なじみ性の改善効果が大きいため好ましい。

【0026】本発明の潤滑油組成物において任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の(B)成分を併用する場合、その含有量の下限値は、組成物全量基準でリン元素量として0.005質量%、好ましくは0.01質量%であり、一方、その上限値は、組成物全量基準でリン元素量として0.5質量%、好ましくは0.3質量%である。(B)成分の含有量が組成物全量基準でリン元素量として0.005質量%に満たない場合は、(B)成分併用による潤滑油組成物の極圧性の向上効果や初期なじみ性の改善効果に乏しく、一方、含有量が組成物全量基準でリン元素量として0.5質量%を越える場合は、潤滑油組成物の腐食性が増加したり、またシール材や樹脂材等の耐久性に悪影響を及ぼすおそれがあるため、それぞれ好ましくない。

【0027】また、本発明の潤滑油組成物は、さらに (C) リンを含有しない摩擦調整剤を含有することがで きる。本発明に係る(A)ポリサルファイド化合物を含 有する潤滑油組成物は優れた摩擦特性とその耐久性を有 するものであるが、シクロナイザリング、湿式ブレーキ 等の摩擦特性により高い効果を必要とする場合がある。 この場合、リンを含有しない摩擦調整剤(以下(C)成 分ともいう。)を併用することにより、より優れた摩擦 特性を発揮することが可能となる。(C)成分として は、潤滑油用の摩擦調整剤として通常用いられる任意の 化合物が使用可能であるが、特に炭素数6~30のアル キル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも 1 個有す るものが好ましい。アルキル基又はアルケニル基として は、直鎖状でも分枝状でも良く、炭素数は6~30、好 ましくは9~24の化合物が望ましい。アルキル基又は アルケニル基の炭素数が6未満や30を越える場合は、 潤滑油組成物の摩擦特性が悪化するため、それぞれ好ま しくない。

【0028】このアルキル基又はアルケニル基として

は、具体的には例えば、ヘキシル基、ヘプチル基、オク チル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル 基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、 ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノ ナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル 基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、 ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノ ナコシル基、トリアコンチル基等のアルキル基(これら のアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);ヘキセニ ル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセ 10 ニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル 基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセ ニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデ セニル基、イコセニル基、ヘンイコセニル基、ドコセニ ル基、トリコセニル基、テトラコセニル基、ペンタコセ ニル基、ヘキサコセニル基、ヘプタコセニル基、オクタ コセニル基、ノナコセニル基、トリアコンテニル基等の アルケニル基(これらのアルケニル基は直鎖状でも分枝 状でも良く、また二重結合の位置も任意である);等が 挙げられる。

【0029】(C)成分の摩擦調整剤としては、具体的には例えば、(C-1)炭素数6~30のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するアミン化合物、又はその誘導体、(C-2)炭素数6~30のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有する脂肪酸のエステル、アミド、イミド又は金属塩、ならびに不飽和脂肪酸エステルの硫化物の中から選ばれる1種又は2種以上の化合物、等が好ましい化合物として挙げられる。ここでいう(C-1)のアミン化合物としては、より具体的には例えば、下記の一般式(4)で表される脂肪族モノアミン又はそのアルキレンオキシド付加物、下記の一般式(5)で表される脂肪族ポリアミン、一般式(6)で表されるイミダゾリン化合物等が挙げられる。

[0030] 【化9]

$$R^{\frac{10}{2}}N \xrightarrow{\left(R^{11}O\right)_{\frac{1}{6}}R^{13}} R^{12}O \xrightarrow{b} R^{14}$$
 (4)

式 (4) 中、 $R^{10}$  は炭素数  $6 \sim 30$ 、好ましくは  $9 \sim 2$  4のアルキル基又はアルケニル基を示し、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  はそれぞれ個別にエチレン基又はプロピレン基を示し、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  はそれぞれ個別に水素又は炭素数  $1 \sim 30$  の炭化水素基を示し、a及び  $R^{14}$  はそれぞれ個別に  $R^{14}$  の  $R^{14}$  で  $R^{14}$  は  $R^{14}$  で  $R^{14}$  に  $R^{14}$  で  $R^{14}$  に  $R^{1$ 

[0031] 【化10】

$$R^{\frac{15}{4}} \left( NHR^{\frac{16}{6}} \right)_{c} N_{R^{18}}^{12}$$
 (5)

式 (5) 中、 $R^{15}$  は炭素数  $6 \sim 30$ 、好ましくは  $9 \sim 24$  のアルキル基又はアルケニル基を示し、 $R^{16}$  はエチレン基又はプロピレン基を示し、 $R^{17}$  及び  $R^{16}$  はそれぞれ個別に水素又は炭素数  $1 \sim 30$  の炭化水素基を示し、C は  $1 \sim 5$ 、好ましくは  $1 \sim 4$  の整数を示している。

[0032]

【化11】

$$R^{\underline{19}N} V - \left(R^{20}O\right)_{\underline{\mathbf{d}}} R^{21} \qquad (6)$$

式 (6) 中、 $R^{19}$  は炭素数  $6 \sim 30$ 、好ましくは  $9 \sim 24$  のアルキル基又はアルケニル基を示し、 $R^{20}$  はエチレン基又はプロピレン基を示し、 $R^{21}$  は水素又は炭素数  $1 \sim 30$  の炭化水素基を示し、 $R^{21}$  は水素又は炭素数  $1 \sim 30$  の炭化水素基を示し、 $10 \sim 10$  、好ましくは  $10 \sim 10$  の整数を示している。

【0033】なお、R<sup>10</sup>、R<sup>15</sup> 及びR<sup>16</sup> を示すアルキル 基又はアルケニル基としては、直鎖状でも分枝状でも良いが、その炭素数は6~30、好ましくは9~24が望ましい。アルキル基又はアルケニル基の炭素数が6未満の場合や30を超える場合は潤滑油組成物の摩擦特性が悪化するため、それぞれ好ましくない。R<sup>16</sup>、R<sup>15</sup> 及びR<sup>16</sup> を示すアルキル基又はアルケニル基としては、具体的には前述したような各種のアルキル基としては、具体的には前述したような各種のアルキル基やアルケニル基等が挙げられるが、摩擦特性がより優れる点から、ラウリル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基、オレイル基等の炭素数12~18の直鎖アルキル基又はアルケニル基が特に好ましい。

【0034】また、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$  及び $R^{21}$  を 示す基としては、具体的には、水素;メチル基、エチル 基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、 ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデ シル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、 ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オ クタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシ ル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペ ンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オク タコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基等のアル キル基(これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良 い);ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプ テニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウ ンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラ デセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘ プタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、 イコセニル基、ヘンイコセニル基、ドコセニル基、トリ コセニル基、テトラコセニル基、ペンタコセニル基、ヘ キサコセニル基、ヘプタコセニル基、オクタコセニル

50 基、ノナコセニル基、トリアコンテニル基等のアルケニ

ル基(これらのアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良 く、また二重結合の位置も任意である);シクロペンチ ル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数 5~7のシクロアルキル基;メチルシクロペンチル基、 ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチ ル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシ ル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロ ヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロ ヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチル シクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素 数6~11のアルキルシクロアルキル基;フェニル基、 ナフチル基等のアリール基:トリル基、キシリル基、エ チルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル 基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチ ルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル 基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシ ルフェニル基等の炭素数7~18の各アルキルアリール 基(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良く、また置換 位置も任意である);ベンジル基、フェニルエチル基、 フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペン チル基、フェニルヘキシル基等の炭素数7~12の各ア リールアルキル基(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも 良く、また置換位置も任意である);等が挙げられる。 【0035】前記式(4)で表される脂肪族モノアミン 又はそのアルキレンオキシド付加物としては、摩擦特性 により優れる点から、式(4)において、R <sup>™</sup> 及び R <sup>™</sup> が、別個に水素又は炭素数1~6のアルキル基であり、 かつa=b=0である脂肪族モノアミンや、R<sup>13</sup>及びR <sup>™</sup> が水素であり、かつa及びbが別個に0~6でありa +b=1~6となる数である脂肪族モノアミンのアルキ 30 レンオキシド付加物がより好ましく用いられる。また、 前記式(5)で表される脂肪族ポリアミンとしては、摩 擦特性により優れる点から、式(5)において、 $R^{17}$ 及 び R \*\* が、別個に水素又は炭素数 1~6のアルキル基で ある脂肪族ポリアミンがより好ましく用いられる。ま た、前記式(6)で表されるイミダゾリン化合物として は、摩擦特性により優れる点から、式(6)においてR <sup>a</sup> が、水素又は炭素数 1~6のアルキル基であるイミダ ゾリン化合物がより好ましく用いられる。

【0036】一方、(C-1)でいうアミン化合物の誘導体としては、例えば、前記式(4)~(6)のようなアミン化合物に炭素数2~30のモノカルボン酸(脂肪酸等)や、シュウ酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の炭素数2~30のポリカルボン酸を作用させて、残存するアミノ基及び/又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化した、いわゆる酸変性化合物;式(4)~(6)のようなアミン化合物にホウ酸を作用させて、残存するアミノ基及び/又はイミノ基の一部又は全部を中和した、いわゆるホウ酸変性化合物;式(4)又は(6)のようなアミン化合物に、エチレン

オキシドやプロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを反応させた、いわゆるアミン化合物のアルキレンオキシド付加物;これらの中から選ばれる2種以上の変性を組み合わせて得られるアミン化合物の変性物;等が挙げられる。

【0037】(C-1)のアミン化合物又はその誘導体としては、具体的には、摩擦特性に優れる点から、ラウリルアミン、ラウリルジエチルアミン、ラウリルジエタノールアミン、ドデシルジプロパノールアミン、パルミチルアミン、ステアリルアミン、ステアリルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、オレイルプロピレンジアミン、オレイルジエタノールアミン、Nーヒドロキシエチルオレイルイミダゾリン等のアミン化合物;これらアミン化合物のアルキレンオキシド付加物;又はこれらの混合物等が特に好ましく用いられる。

【0038】前記(C-2)の脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸イミド又は脂肪酸金属塩における脂肪酸としては、直鎖脂肪酸でも分枝脂肪酸でもよく、飽和脂肪酸でも不飽和脂肪酸でも良いが、そのアルキル基又はアルケニル基の炭素数は、6~30、好ましくは9~24が望ましい。および不飽和脂肪酸エステルの硫化物の炭化水素基も同様である。脂肪酸のアルキル基又はアルケニル基の炭素数が6未満の場合や30を超える場合は、湿式クラッチの摩擦特性が悪化するため、それぞれ好ましくない。

【0039】この脂肪酸としては、具体的には、ヘプタ ン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン 酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペン タデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタ デカン酸、ノナデカン酸、イコサン酸、ヘンイコサン 酸、ドコサン酸、トリコサン酸、テトラコサン酸、ペン タコサン酸、ヘキサコサン酸、ヘプタコサン酸、オクタ コサン酸、ノナコサン酸、トリアコンタン酸等の飽和脂 肪酸(飽和脂肪酸は直鎖状でも分枝状でも良い);ヘプ テン酸、オクテン酸、ノネン酸、デセン酸、ウンデセン 酸、ドデセン酸、トリデセン酸、テトラデセン酸、ペン タデセン酸、ヘキサデセン酸、ヘプタデセン酸、オクタ デセン酸、ノナデセン酸、イコセン酸、ヘンイコセン 酸、ドコセン酸、トリコセン酸、テトラコセン酸、ペン タコセン酸、ヘキサコセン酸、ヘプタコセン酸、オクタ コセン酸、ノナコセン酸、トリアコンテン酸等の不飽和 脂肪酸(不飽和脂肪酸は直鎖状でも分枝状でも良く、ま た二重結合の位置も任意である)、さらには同様のアル ケニル基を持つアルケニルコハク酸;等が挙げられる が、特に摩擦特性により優れる点から、ラウリン酸、ミ リスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン 酸、各種油脂から誘導される直鎖脂肪酸(ヤシ油脂肪酸 等)の直鎖脂肪酸やオキソ法等で合成される直鎖脂肪酸 と分枝脂肪酸の混合物が好ましく用いられる。

50

【0040】(C-2)でいう脂肪酸エステルとして は、具体的には、前記脂肪酸の多価アルコールエステル 等が挙げられる。この多価アルコールとしては、炭素数 3~6の多価アルコール又はその2量体、3量体が挙げ られ、具体的には、グリセリン、トリメチロールエタ ン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、 ソルビタン等の多価アルコール、及びその2~3量体で あるジグリセリン、ジトリメチロールエタン、ジトリメ チロールプロパン、ジペンタエリスリトール、トリグリ セリン、トリトリメチロールエタン、トリトリメチロー ルプロパン、トリペンタエリスリトール等が挙げられ る。なおここでいうエステルとしては、多価アルコール 中の水酸基のすべてがエステル化された、いわゆるフル エステルでも良く、また、多価アルコール中の水酸基の 少なくとも1個以上がエステル化されない水酸基の形の ままで残っている、いわゆる部分エステルでも良いが、 本発明においては、摩擦特性により優れる点から部分エ ステルを用いるのが好ましい

【0041】脂肪酸エステルとして好ましい化合物とし ては、具体的には、グリセリンモノラウレート、グリセ 20 リンモノイソラウレート、グリセリンジラウレート、グ リセリンジイソラウレート、グリセリンモノミリステー ト、グリセリンモノイソミリステート、グリセリンジミ リステート、グリセリンジイソミリステート、グリセリ ンモノパルミテート、グリセリンモノイソパルミテー ト、グリセリンジパルミテート、グリセリンジイソパル ミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンモ ノイソステアレート、グリセリンジステアレート、グリ セリンジイソステアレート、グリセリンモノオレエー ト、グリセリンモノイソオレエート、グリセリンジオレ エート、グリセリンジイソオレエート等のグリセリン部 分エステル;トリメチロールエタンモノラウレート、ト リメチロールエタンモノイソラウレート、トリメチロー ルエタンジラウレート、トリメチロールエタンジイソラ ウレート、トリメチロールエタンモノミリステート、ト リメチロールエタンモノイソミリステート、トリメチロ ールエタンジミリステート、トリメチロールエタンジイ ソミリステート、トリメチロールエタンモノパルミテー ト、トリメチロールエタンモノイソパルミテート、トリ メチロールエタンジパルミテート、トリメチロールエタ ンジイソパルミテート、トリメチロールエタンモノステ アレート、トリメチロールエタンモノイソステアレー ト、トリメチロールエタンジステアレート、トリメチロ ールエタンジイソステアレート、トリメチロールエタン モノオレエート、トリメチロールエタンモノイソオレエ ート、トリメチロールエタンジオレエート、トリメチロ ールエタンジイソオレエート等のトリメチロールエタン 部分エステル:トリメチロールプロパンモノラウレー ト、トリメチロールプロパンモノイソラウレート、トリ メチロールプロパンジラウレート、トリメチロールプロ

16

パンジイソラウレート、トリメチロールプロパンモノミ リステート、トリメチロールプロパンモノイソミリステ ート、トリメチロールプロパンジミリステート、トリメ チロールプロパンジイソミリステート、トリメチロール プロパンモノパルミテート、トリメチロールプロパンモ ノイソパルミテート、トリメチロールプロパンジパルミ テート、トリメチロールプロパンジイソパルミテート、 トリメチロールプロパンモノステアレート、トリメチロ ールプロパンモノイソステアレート、トリメチロールプ ロパンジステアレート、トリメチロールプロパンジイソ ステアレート、トリメチロールプロパンモノオレエー ト、トリメチロールプロパンモノイソオレエート、トリ メチロールプロパンジオレエート、トリメチロールプロ パンジイソオレエート等のトリメチロールプロパン部分 エステル;ペンタエリスリトールモノラウレート、ペン タエリスリトールモノイソラウレート、ペンタエリスリ トールジラウレート、ペンタエリスリトールジイソラウ レート、ペンタエリスリトールトリラウレート、ペンタ エリスリトールトリイソラウレート、ペンタエリスリト ールモノミリステート、ペンタエリスリトールモノイソ ミリステート、ペンタエリスリトールジミリステート、 ペンタエリスリトールジイソミリステート、ペンタエリ スリトールトリミリステート、ペンタエリスリトールト リイソミリステート、ペンタエリスリトールモノパルミ テート、ペンタエリスリトールモノイソパルミテート、 ペンタエリスリトールジパルミテート、ペンタエリスリ トールジイソパルミテート、ペンタエリスリトールトリ パルミテート、ペンタエリスリトールトリイソパルミテ ート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタ エリスリトールモノイソステアレート、ペンタエリスリ トールジステアレート、ペンタエリスリトールジイソス テアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、 ペンタエリスリトールトリイソステアレート、ペンタエ リスリトールモノオレエート、ペンタエリスリトールモ ノイソオレエート、ペンタエリスリトールジオレエー ト、ペンタエリスリトールジイソオレエート、ペンタエ リスリトールトリオレエート、ペンタエリスリトールト リイソオレエート等のペンタエリスリトール部分エステ ル;ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノイソラ ウレート、ソルビタンジラウレート、ソルビタンジイソ ラウレート、ソルビタントリラウレート、ソルビタント リイソラウレート、ソルビタンモノミリステート、ソル ビタンモノイソミリステート、ソルビタンジミリステー ト、ソルビタンジイソミリステート、ソルビタントリミ リステート、ソルビタントリイソミリステート、ソルビ タンモノパルミテート、ソルビタンモノイソパルミテー ト、ソルビタンジパルミテート、ソルビタンジイソパル ミテート、ソルビタントリパルミテート、ソルビタント リイソパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソ ルビタンモノイソステアレート、ソルビタンジステアレ

ート、ソルビタンジイソステアレート、ソルビタントリ ステアレート、ソルビタントリイソステアレート、ソル ビタンモノオレエート、ソルビタンモノイソオレエー ト、ソルビタンジオレエート、ソルビタンジイソオレエ ート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリイソ オレエート等のソルビタン部分エステル;およびこれら の混合物等が例示できる。

【0042】さらに、特に摩擦特性に優れる点から、グ リセリンモノオレエート、グリセリンジオレエート、ト リメチロールエタンモノオレエート、トリメチロールエ タンジオレエート、トリメチロールプロパンモノオレエ ート、トリメチロールプロパンジオレエート、ペンタエ リスリトールモノオレエート、ペンタエリスリトールジ オレエート、ペンタエリスリトールトリオレエート、ソ ルビタンモノオレエート、ソルビタンジオレエート、ソ ルビタントリオレエート及びこれらの混合物等がより好 ましく用いられ、さらにモノオレエートであるグリセリ ンモノオレエート、トリメチロールエタンモノオレエー ト、トリメチロールプロパンモノオレエート、ペンタエ リスリトールモノオレエート、ソルビタンモノオレエー ト及びこれらの混合物等が最も好ましく用いられる。ま た、(C-2)でいう脂肪酸アミドとしては、具体的に は、前記脂肪酸やアルケニルコハク酸無水物あるいはそ の酸塩化物をアンモニアや炭素数1~8の炭化水素基又 は水酸基含有炭化水素基のみを分子中に含有するアミン 化合物等の含窒素化合物を反応させて得られるアミドあ るいはイミド等が挙げられる。

【0043】この含窒素化合物としては、具体的には、 アンモニア; モノメチルアミン、モノエチルアミン、モ ノプロピルアミン、モノブチルアミン、モノペンチルア ミン、モノヘキシルアミン、モノヘプチルアミン、モノ オクチルアミン、ジメチルアミン、メチルエチルアミ ン、ジエチルアミン、メチルプロピルアミン、エチルプ ロピルアミン、ジプロピルアミン、メチルブチルアミ ン、エチルブチルアミン、プロピルブチルアミン、ジブ チルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジ ヘプチルアミン、ジオクチルアミン等のアルキルアミン (アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);モノメタ ノールアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノー ルアミン、モノブタノールアミン、モノペンタノールア 40 ミン、モノヘキサノールアミン、モノヘプタノールアミ ン、モノオクタノールアミン、モノノナノールアミン、 ジメタノールアミン、メタノールエタノールアミン、ジ エタノールアミン、メタノールプロパノールアミン、エ タノールプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、 メタノールブタノールアミン、エタノールブタノールア ミン、プロパノールブタノールアミン、ジブタノールア ミン、ジペンタノールアミン、ジヘキサノールアミン、 ジヘプタノールアミン、ジオクタノールアミン等のアル カノールアミン(アルカノール基は直鎖状でも分枝状で

も良い);及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0044】(C-2)の脂肪酸アミドとしては、具体 的には、摩擦特性により優れる点から、ラウリン酸アミ ド、ラウリン酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノプ ロパノールアミド、ミリスチン酸アミド、ミリスチン酸 ジエタノールアミド、ミリスチン酸モノプロパノールア ミド、パルミチン酸アミド、パルミチン酸ジエタノール アミド、パルミチン酸モノプロパノールアミド、ステア リン酸アミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、ステ アリン酸モノプロパノールアミド、オレイン酸アミド、 オレイン酸ジエタノールアミド、オレイン酸モノプロパ ノールアミド、ヤシ油脂肪酸アミド、ヤシ油脂肪酸ジエ タノールアミド、ヤシ油脂肪酸モノプロパノールアミ ド、炭素数12~13の合成混合脂肪酸アミド、炭素数 12~13の合成混合脂肪酸ジエタノールアミド、炭素 数12~13の合成混合脂肪酸モノプロパノールアミ ド、及びこれらの混合物等が特に好ましく用いられる。 【0045】一方、(C-2)でいう脂肪酸金属塩とし ては、具体的には例えば、前記脂肪酸のアルカリ土類金 属塩(マグネシウム塩、カルシウム塩等)や亜鉛塩等が 挙げられる。(C-2)の脂肪酸金属塩としては、具体 的には、湿式クラッチの摩擦特性により優れる点から、 ラウリン酸カルシウム、ミリスチン酸カルシウム、パル ミチン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、オレイ ン酸カルシウム、ヤシ油脂肪酸カルシウム、炭素数12 ~13の合成混合脂肪酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛、 ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜 鉛、オレイン酸亜鉛、ヤシ油脂肪酸亜鉛、炭素数12~ 13の合成混合脂肪酸亜鉛、及びこれらの混合物等が特 に好ましく用いられる。さらに(C-2)でいう不飽和 脂肪酸エステルの硫化物としては、例えば、前記不飽和 脂肪酸エステルと硫黄の反応物が挙げられる。(C-2) の不飽和脂肪酸エステルの硫化物としては、シンク ロ特性やブレーキの摩擦特性により優れる点から、オレ イン酸メチルエステルの硫化物が特に好ましく用いられ る。また、言うまでもなく、(C)成分としては、(C -1) 及び(C-2) で代表されるような摩擦調整剤の 中から選ばれる2種以上の異なる構造の化合物の任意の 混合割合からなる混合物も用いることができる。

【0046】本発明の潤滑油組成物において任意に選ば れた1種類あるいは2種類以上の(C)成分を併用する 場合、その含有量の下限値は、組成物全量基準で0.0 1質量%、好ましくは0.03質量%であり、一方、そ の上限値は、組成物全量基準で5.0質量%、好ましく は3.0質量%である。(C)成分の含有量が組成物全 量基準で0.01質量%に満たない場合は、(C)成分 併用による摩擦特性に対する改善効果に乏しく、一方、 含有量が組成物全量基準で5.0質量%を越える場合 は、静摩擦係数 (μ<sub>s</sub>) が下がりすぎ、湿式ブレーキの 効きが低下するため、それぞれ好ましくない。

【0047】ここで、本発明において(C)成分として (C-1)のアミン化合物を使用する場合は、前述した (B) 成分として、式(2)のR<sup>1</sup>、R<sup>5</sup>若しくはR<sup>1</sup>の うち1つ若しくは2つ、又は、式(3)のR'、R'若し くはR<sup>®</sup>のうち1つ若しくは2つが、炭素数1~30の 炭化水素基であり、他が水素原子であるリン酸エステル (チオリン酸エステルでも良い) や亜リン酸エステル (チオ亜リン酸エステルでも良い)、特に亜リン酸エス テルを併用すると、潤滑油組成物の初期なじみ性の改善 効果が特に大きい。この場合、(C-1)成分のアミン 化合物と(B)成分の上記リン酸エステル又は亜リン酸 エステルは、それぞれ単独で潤滑油基油に加えても良 く、また予め両者を反応させたアミン化合物とリン化合 物の塩の形で潤滑油基油に加えても良い。

19

【0048】また、本発明の潤滑油組成物は、(D)塩 基性金属系清浄剤を含有することができる。この塩基性 金属系清浄剤(以下(D)成分ともいう。)は、手動ま たは自動変速機のシンクロ特性やトラクターや建設機械 のブレーキ鳴き防止に必要な高い動摩擦係数 (μ<sub>α</sub>) や 低い静摩擦係数(µs)を出現させる効果がある。本発 明に係る(A)ポリサルファイド化合物は、単独で使用 しても動摩擦係数 (μ<sub>0</sub>) を維持しかつ静摩擦係数

(μ,)を低減する効果を持つが、(D)成分と併用す ることによりその効果が増大する。(D)成分の塩基性 金属系清浄剤の全塩基価の下限値は、50mgKOH/ g、好ましくは100mgKOH/gであり、一方、そ の上限値は450mgKOH/gである。全塩基価が5 0mg KOH/g未満の場合は潤滑油組成物の酸化安定 性が悪化し、一方、全塩基価が450mgKOH/gを 超える場合は、潤滑油組成物の貯蔵安定性に悪影響を及 ぼす恐れがあるため、それぞれ好ましくない。なおここ で言う全塩基価とは、JIS K2501 「石油製品及 び潤滑油-中和価試験法 | の7. に準拠して測定される 過塩素酸法による全塩基価を意味している。

【0049】(D)成分の具体例としては、例えば(D -1) 全塩基価が50~450mgKOH/gの塩基性 アルカリ土類金属スルフォネート、(D-2)全塩基価 が50~450mgKOH/gの塩基性アルカリ土類金 属フェネート、(D-3) 全塩基価が50~450mg KOH/gの塩基性アルカリ土類金属サリシレート、の 中から選ばれる1種類又は2種類以上の塩基性金属系清 **浄剤等が挙げられる。アルカリ土類金属スルフォネート** としては、より具体的には、例えば分子量100~15 00、好ましくは200~700のアルキル芳香族化合 物をスルフォン化することによって得られるアルキル芳 香族スルフォン酸のアルカリ土類金属塩、特にマグネシ ウム塩及び/又はカルシウム塩が好ましく用いられ、ア ルキル芳香族スルフォン酸としては、具体的にはいわゆ る石油スルフォン酸や合成スルフォン酸等が挙げられ る。

【0050】石油スルフォン酸としては、一般に鉱油の 潤滑油留分のアルキル芳香族化合物をスルフォン化した ものやホワイトオイル製造時に副生する、いわゆるマホ ガニー酸等が用いられる。また合成スルフォン酸として は、例えば洗剤の原料となるアルキルベンゼン製造プラ ントから副生したり、ポリオレフィンをベンゼンにアル キル化することにより得られる、直鎖状や分枝状のアル キル基を有するアルキルベンゼンを原料とし、これをス ルフォン化したもの、あるいはジノニルナフタレンをス ルフォン化したもの等が用いられる。またこれらアルキ ル芳香族化合物をスルフォン化する際のスルフォン化剤 としては特に制限はないが、通常、発煙硫酸や硫酸が用 いられる。また、アルカリ土類金属フェネートとして は、より具体的には例えば、炭素数4~30、好ましく は6~18の直鎖状又は分枝状のアルキル基を少なくと も1個有するアルキルフェノール、このアルキルフェノ ールと元素硫黄を反応させて得られるアルキルフェノー ルサルファイド又はこのアルキルフェノールとホルムア ルデヒドを反応させて得られるアルキルフェノールのマ ンニッヒ反応生成物のアルカリ土類金属塩、特にマグネ シウム塩及び/又はカルシウム塩が好ましく用いられ

【0051】また、アルカリ土類金属サリシレートとし ては、より具体的には例えば、炭素数4~30、好まし くは6~18の直鎖状又は分枝状のアルキル基を少なく とも1個有するアルキルサリチル酸のアルカリ土類金属 塩、特にマグネシウム塩及び/又はカルシウム塩が好ま しく用いられる。(D-1)塩基性アルカリ土類金属ス ルフォネート、(D-2)塩基性アルカリ土類金属フェ ネート及び(D-3)塩基性アルカリ土類金属サリシレ 一トには、その全塩基価が50~450mgKOH/g の範囲にある限りにおいて、アルキル芳香族スルフォン 酸、アルキルフェノール、アルキルフェノールサルファ イド、アルキルフェノールのマンニッヒ反応生成物、ア ルキルサリチル酸等を、直接、マグネシウム及び/又は カルシウムのアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物等の アルカリ土類金属塩基と反応させたり、又は一度ナトリ ウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩としてからアル カリ土類金属塩と置換させること等により得られる中性 塩(正塩)を過剰のアルカリ土類金属塩やアルカリ土類 金属塩基(アルカリ土類金属の水酸化物や酸化物)を水 の存在下で加熱することにより得られる塩基性塩や、炭 酸ガスの存在下で中性塩(正塩)をアルカリ土類金属の 塩基と反応させることにより得られる過塩基性塩(超塩 基性塩)が含まれる。なお、これらの反応は、通常、溶 媒(ヘキサン等の脂肪族炭化水素溶剤、キシレン等の芳 香族炭化水素溶剤、軽質潤滑油基油等)中で行われる。 また、金属系清浄剤は通常、軽質潤滑油基油等で希釈さ れた状態で市販されており、また、入手可能であるが、 一般的に、その金属含有量が1.0~20質量%、好ま

30

しくは2.0~16質量%のものを用いるのが望まし W.

【0052】本発明の潤滑油組成物において任意に選ば れた1種類あるいは2種類以上の(D)成分を併用する 場合、その含有量の下限値は、組成物全量基準で0.0 5質量%、好ましくは0.1質量%であり、一方、その 上限値は、組成物全量基準で5.0質量%、好ましくは 3. 0質量%である。(D) 成分の含有量が組成物全量 基準で0.05質量%に満たない場合は、(D)成分併 用による潤滑油組成物の摩擦特性の向上効果に乏しく、 一方、含有量が組成物全量基準で5.0質量%を越える 場合は、潤滑油組成物の酸化安定性が低下したり、また 摩擦材の目詰まりを起こすおそれがあるため、それぞれ 好ましくない。

【0053】また、本発明の潤滑油組成物は、さらに (E) チオリン酸亜鉛を含有することができる。このチ オリン酸亜鉛(以下(E)成分ともいう。)は、酸化安 定性を向上させると同時に静摩擦係数 (μ.) を低減さ せる効果があり、特に(D)塩基性金属系清浄剤と併用 した場合にその効果が大きい。また(E)成分が静摩擦 20 係数 (u,) を低減する効果は、銅合金を使用した手動 または自動変速機のシンクロナイザリングやトラクター や、建設機械の湿式ブレーキにおいて顕著であり、手動 または自動変速機における引っかかりやトラクターや建 設機械におけるブレーキ鳴きをより効果的に防止するこ とができる。(E)成分のチオリン酸亜鉛としては、具 体的には、下記の一般式(7)で表されるジチオリン酸 亜鉛等が挙げられる。

[0054]

【化12】

$$R^{22}O$$
 S  $S$   $OR^{24}$  (7)  $R^{23}O$  S  $S$   $OR^{25}$ 

式(7)中、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>及びR<sup>25</sup>は、それぞれ個 別に、炭素数1~18のアルキル基、アリール基又は炭 素数7~18のアルキルアリール基を示す。

【0055】アルキル基としては、具体的にはメチル 基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘ キシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル 基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラ デシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデ シル基、オクタデシル基等が挙げられ、特に炭素数3~ 8のアルキル基が好ましい。これらアルキル基は直鎖状 でも分枝状でも良い。これらはまた第1級(プライマリ ー)アルキル基でも第2級(セカンダリー)アルキル基 でも良い。

【0056】R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup> 及びR<sup>25</sup> を導入する際に α-オレフィンの混合物を原料とする場合があるが、こ の場合、式(7)で表される化合物としては異なる構造 のアルキル基を有するジアルキルジチオリン酸亜鉛の混 50 22

合物となる。アリール基としては、具体的には、フェニ ル基、ナフチル基等が挙げられる。アルキルアリール基 としては、具体的には、トリル基、キシリル基、エチル フェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、 ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフ ェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デ シルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェ ニル基等(これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でも 良く、また全ての置換異性体を含む)が挙げられる。

【0057】R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>及びR<sup>25</sup>としては、この ようなアルキル基、アリール基、アルキルアリール基の いずれでも良く、潤滑油組成物に極圧性が要求される場 合は(E)成分として第2級アルキル基を有するジチオ リン酸亜鉛を、耐熱性が要求される場合は(E)成分と してアリール基又はアルキルアリール基を有するジチオ リン酸亜鉛を用いるのが好ましいが、摩擦特性の改善効 果等を考慮すると、総合的には第1級アルキル基を有す るジチオリン酸亜鉛を用いるのが最も好ましい。またさ らに塩基性第1級アルキル基を有するジチオリン酸亜鉛 は特に優れた酸化安定性を示し単独または他のジチオリ ン酸亜鉛との併用が有効である。

【0058】本発明の潤滑油組成物において任意に選ば れた1種類あるいは2種類以上の(E)成分を併用する 場合、その含有量の下限値は、組成物全量基準で0.0 5質量%、好ましくは0.1質量%であり、一方、その 上限値は、組成物全量基準で5.0質量%、好ましくは 3. 0質量%である。(E)成分の含有量が組成物全量 基準で0.05質量%に満たない場合は、(E)成分併 用による潤滑油組成物の静摩擦係数(μ,)の低減効果 30 に乏しく、一方、含有量が組成物全量基準で5.0質量 %を越える場合は、摩擦材の目詰まりを起こす恐れがあ り、またシール材や樹脂材等の耐久性に悪影響を及ぼす おそれがあるため、それぞれ好ましくない。

【0059】また、本発明の潤滑油組成物は、(F)コ ハク酸イミド系無灰分散剤を含有することができる。コ ハク酸イミド系無灰分散剤(以下(F)成分ともい う。)を併用することにより組成物の酸化安定性、熱安 定性の向上が期待できる。また変速操作時のシンクロナ イザリングとギヤコーン間や湿式ブレーキの系合中の動 摩擦係数(μ<sub>ε</sub>)を上げる効果を有する。(F)成分の 具体的としては、例えば、炭素数30~300のアルキ ル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有する コハク酸イミド、あるいはその誘導体が挙げられ、これ らの中から任意に選ばれる1種類あるいは2種類以上を 配合することができる。(F)成分としては、より具体 的には、例えば、下記の一般式(8)又は(9)で示さ れる化合物等が挙げられる。

[0060]

【化13】

式(8)中、R<sup>26</sup> は炭素数30~300、好ましくは4 0~150のアルキル基又はアルケニル基を示し、eは 1~5、好ましくは2~4の整数を示している。

[0 0 6 1]
[(£ 1 4]

$$R^{27} = C - C$$
 $H_{2}C = C$ 
 $H_{2$ 

式 (9) 中、R<sup>21</sup> 及びR<sup>28</sup> は、それぞれ個別に炭素数3 0~300、好ましくは40~150のアルキル基又は アルケニル基を示し、fは0~4、好ましくは1~3の 整数を示している。

【0062】なお、コハク酸イミドとは、イミド化に際 20 しては、ポリアミンの一端に無水コハク酸が付加した一 般式(8)のようないわゆるモノタイプのコハク酸イミ ドと、ポリアミンの両端に無水コハク酸が付加した一般 式(2)のようないわゆるビスタイプのコハク酸イミド があるが、(F)成分としては、そのいずれでも、また これらの混合物でも使用可能である。このアルキル基又 はアルケニル基としては、直鎖状でも分枝状でも良い が、好ましいものとしては、具体的には、プロピレン、 1ーブテン、イソブチレン等のオレフィンのオリゴマー やエチレンとプロピレンのコオリゴマーから誘導される 分枝状アルキル基や分枝状アルケニル基等が挙げられ る。このアルキル基又はアルケニル基の炭素数は30~ 300、好ましくは40~150である。アルキル基又 はアルケニル基の炭素数が30未満の場合は化合物の潤 滑油基油に対する溶解性が低下し、一方、アルキル基又 はアルケニル基の炭素数が300を越える場合は、潤滑 油組成物の低温流動性が悪化するため、それぞれ好まし くない。

【0063】(F)成分のコハク酸イミド系無灰分散剤 の含有量は任意であるが、耐摩耗性、酸化安定性及び摩 擦特性等の点から、通常、その窒素含有量が0.01~ 10質量%、好ましくは0.1~10質量%のものが望 ましく用いられる。また、(F)成分のコハク酸イミド 系無灰分散剤の誘導体としては、例えば、前述したよう なコハク酸イミドに炭素数2~30のモノカルボン酸 (脂肪酸等) やシュウ酸、フタル酸、トリメリット酸、 ピロメリット酸等の炭素数2~30のポリカルボン酸を 作用させて、残存するアミノ基及び/又はイミノ基の一

部又は全部を中和したり、アミド化した、いわゆる酸変

性化合物;前述したような含窒素化合物にホウ酸を作用 50

させて、残存するアミノ基及び/又はイミノ基の一部又 は全部を中和したり、アミド化した、いわゆるホウ素変 性化合物;前述したような含窒素化合物に硫黄化合物を 作用させた硫黄変性化合物;及び前述したような含窒素 化合物に酸変性、ホウ素変性、硫黄変性から選ばれた 2 種以上の変性を組み合わせた変性化合物;等が挙げられ る。なお、これら誘導体の中ではホウ酸変性品が動擦係 数(u<sub>0</sub>)を向上させる効果に特に優れるため、この効 果を強調するためには、ホウ酸変性したコハク酸イミド 10 系無灰分散剤を用いることも効果的である。

【0064】本発明の潤滑油組成物において任意に選ば れた1種類あるいは2種類以上の(F)成分を併用する 場合、耐摩耗性、酸化安定性及び摩擦特性等の点から、 通常、その窒素含有量が0.01~10質量%、好まし くは0.1~10質量%のものが望ましく用いられる。 (F)成分の含有量の下限値は、組成物全量基準でO. 1質量%、好ましくは0.5質量%であり、一方、その 上限値は、組成物全量基準で15.0質量%、好ましく は10.0質量%である。(F)成分の含有量が組成物 全量基準で0.1質量%に満たない場合は、(F)成分 の効果が得られず、一方、含有量が組成物全量基準で1 5. 0質量%を越える場合は、潤滑油組成物の低温流動 性が悪化し、またシール材等の耐久性に悪影響を及ぼす 恐れがあるため、それぞれ好ましくない。

【0065】以上のように、本発明の潤滑油組成物にお いては、潤滑油基油に(A)成分のポリサルファイド化 合物を特定量含有させることにより、潤滑油組成物が手 動変速機または自動変速機や、トラクターあるいは建設 機械に用いられた場合、手動変速機または自動変速機で 使用されるシンクロナイザリングやトラクターもしくは 建設機械で使用される湿式ブレーキの材質である銅合金 での動摩擦係数 (μ<sub>α</sub>) を高く保持するとともに、静摩 擦係数 (u,) を低下させることができる。

【0066】また、必要に応じて(B)~(F)成分の 中から選ばれる1種又は2種以上の化合物をそれぞれ特 定量併用することにより、摩擦特性をさらに一層改善す ることができる。すなわち、本発明における潤滑油組成 物は、潤滑油基油に(A)成分を配合した組成の他に、 潤滑油基油と(A)成分と(B)~(F)成分の各種組 み合わせからなる組成の全ての態様を包含する。このう ち(A)成分の他に(B)成分を含む組成が特に好まし く、特に以下の態様が好ましい。

- (1) 基油+(A)+(B)、
- (2) 基油+(A)+(B)+(C)又は(D)又は
- (E) 又は(F)、
- (3) 基油+(A)+(B)+(C)+(D)又は
- (E) 又は(F)、
- (4) 基油+(A)+(B)+(C)+(D)+(E) 又は(F)、
- (5) 基油+(A)+(B)+(C)+(D)+(E)

+(F)

- (F),
- (7) 基油+(A)+(B)+(D)+(E)+(F)。

その他の好ましい組成としては、(A)成分の他に

- (E)成分を含む組成が好ましく、以下の態様が挙げられる。
- (8) 基油+(A)+(E)、
- (9) 基油+(A)+(E)+(C)又は(D)又は(F)、
- (10) 基油+(A)+(D)+(E)+(C)又は(F)、
- (11) 基油+(A) +(C) +(D) +(E) +(F) 。

【0067】本発明の潤滑油組成物においては、その性 能を更に向上させる目的で、必要に応じて、さらに粘度 指数向上剤、流動点降下剤、酸化防止剤、極圧添加剤、 腐食防止剤、ゴム膨潤剤、消泡剤、着色剤等に代表され る各種添加剤を単独で、又は数種類組み合わせて含有さ せても良い。粘度指数向上剤としては、具体的には、各 種メタクリル酸エステルから選ばれる1種又は2種以上 のモノマーの重合体若しくは共重合体、又はその水添物 などのいわゆる非分散型粘度指数向上剤、あるいはさら に窒素化合物を含む各種メタクリル酸エステルを共重合 させたいわゆる分散型粘度指数向上剤等が例示できる。 他の粘度指数向上剤の具体例としては、非分散型又は分 散型エチレン・ $\alpha$  ーオレフィン共重合体 ( $\alpha$  ーオレフィ ンとしてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等が 挙げられる)、又はその水素化物、ポリイソブチレン、 又はその水添物、スチレン―ジェン水素化共重合体、ス チレンー無水マレイン酸エステル共重合体、ポリアルキ ルスチレン等が例示できる。

【0068】これら粘度指数向上剤の分子量は、せん断安定性を考慮して選定することが必要である。具体的には、粘度指数向上剤の数平均分子量は、例えば分散型及び非分散型ポリメタクリレートの場合では、5,000~150,000、好ましくは5,000~35,000のものが、ポリイソブチレン又はその水素化物の場合は800~5,000、好ましくは1,000~4,00のものが、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体又はその水素化物の場合は800~150,000、好ましくは3,000~12,000のものが好ましい。またこれら粘度指数向上剤の中でもエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体又はその水素化物を用いた場合には、特にせん断安定性に優れた潤滑油組成物を得ることができる。

【0069】 これらの中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物は、任意の量を含有させることができるが、通常、その含有量は、潤滑油組成物全量基準0.1~40.0質量%であるのが望ましい。酸化防 50

止剤としては、フェノール系化合物やアミン系化合物 等、潤滑油に一般的に使用されているものであれば使用 可能である。具体的には、2,6-ジーtertーブチ ルー4-メチルフェノール等のアルキルフェノール類、 メチレンー4、4ービスフェノール(2、6ージーte r t ーブチルー 4 ーメチルフェノール)等のビスフェノ ール類、フェニルーα-ナフチルアミン等のナフチルア ミン類、ジアルキルジフェニルアミン類、(3,5-ジ -tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピ 10 オン酸等の(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒド ロキシフェニル) 脂肪酸類と1価又は多価アルコール (例えば、メタノール、オクタデカノール、1,6-へ キサポリサルファイド、ネオペンチルグリコール、チオ ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペン タエリスリトール等)とのエステル等が挙げられる。こ れらの中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上 の化合物は、任意の量を含有させることができるが、通 常、その含有量は、潤滑油組成物全量基準で0.01~ 0質量%であるのが望ましい。

【0070】極圧添加剤として、本発明の必須成分であ る(A)成分のポリサルファイド化合物の他は、例え ば、ジスルフィド類、硫化油脂類等の硫黄系化合物等が 挙げられる。これらの中から任意に選ばれた1種類ある いは2種類以上の化合物は、任意の量を含有させること ができるが、通常、その含有量は、潤滑油組成物全量基 準で0.01~5.0質量%であるのが望ましい。腐食 防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、チア ジアゾール系、イミダゾール系化合物等が挙げられる。 これらの中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以 上の化合物は、任意の量を含有させることができるが、 通常、その含有量は、潤滑油組成物全量基準で0.01 ~3.0質量%であるのが望ましい。消泡剤としては、 例えば、ジメチルシリコーン、フルオロシリコーン等の シリコーン類が挙げられる。これらの中から任意に選ば れた1種類あるいは2種類以上の化合物は、任意の量を 含有させることができるが、通常、その含有量は、潤滑 油組成物全量基準で0.001~0.05質量%である のが望ましい。着色剤は任意の量を含有させることがで きるが、通常、その含有量は、潤滑油組成物全量基準で 0.001~1.0質量%であるのが望ましい。

#### [0071]

【発明の効果】以上のように、本発明の潤滑油組成物は優れた極圧性および摩擦特性を有しており、特に、シンクロナイザリングを使用した手動または自動変速機用潤滑油や、トラクターや建設機械に使用される変速機とブレーキを同時に潤滑する共通潤滑用潤滑油等の動力伝達機構用の潤滑油としての使用に適している。

## [0072]

【実施例】以下、本発明の内容を実施例及び比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによりな

んら限定されるものではない。

【0073】[試験1]手動または自動変速機で使用されるシンクロナイザリングやトラクターで使用される湿式ブレーキの材質である銅合金における摩擦特性を評価するため、表1に示す潤滑油組成物について、以下に示す\*

\*条件でシンクロ摩擦試験を行い、なじみ運転1000サイクル経過後の静摩擦係数 $\mu$ 。( $\mu$ ,はシンクロナイザリングが静止状態から1rpmでスリップ開始後の最大摩擦係数を示す。)を測定した。

[0074]

#### シンクロ摩擦試験の運転条件

シンクロナイザリング:国産手動変速機用銅合金シンクロナイザリング

(15)

ギヤコーン

:国産手動自動変速機用鋼製ギヤコーン

油温

:80℃

モーター回転数

: 1200 rpm

押しつけ荷重

: 400N

押しつけサイクル

:ON 0.5 sec/OFF 1.0sec

[0075]

		※ ※【表 ! 】	
	組成 [質量%]		シンクロ
	(A) 成分を 除く潤滑油	(A) 成分	摩擦試験 <sub>4 1200</sub> 7)
実施例1	精製鉱油A <sup>1)</sup>	ポリサルファイド化合物A <sup>4)</sup> [0.5] <sup>8)</sup>	0.091
実施例2	精製鉱油A <sup>1)</sup>	ポリサルファイド化合物B <sup>5)</sup> [0.5] <sup>8)</sup>	0. 098
比較例1	精製鉱油A <sup>1)</sup>	_	0. 085
比較例2	精製鉱油A <sup>1)</sup>	ポリサルファイド化合物C <sup>6)</sup> [0.5] <sup>9)</sup>	0.036
実施例3	潤滑油A <sup>2)</sup>	ボリサルファイド化合物A <sup>4)</sup> [0.5] <sup>B)</sup>	0. 094
実施例4	潤滑油A <sup>2)</sup>	ポリサルファイド化合物B <sup>5)</sup> [0, 5] <sup>8)</sup>	0.096
比較例3	潤滑油A <sup>2)</sup>	ポリサルファイド化合物C <sup>6)</sup> [0.5] <sup>8)</sup>	0.052
実施例5	潤滑油B 3)	ポリサルファイド化合物A <sup>4)</sup> [0、5] *)	0. 090
実施例6	潤滑油B 3)	ポリサルファイド化合物B <sup>5)</sup> [0.5] <sup>8)</sup>	0.092
比較例4	潤滑油B3)	ポリサルファイド化合物C <sup>6)</sup> [0.5] <sup>E)</sup>	0.042

- 【0076】1)精製鉱油A:動粘度4.1 mm²/s (@100℃)、粘度指数123のパラフィン系水素化 分解鉱油。
- 2) 潤滑油A:精製鉱油Aに、組成物全量基準でポリメタクリレート20質量%、ジー2-エチルヘキシル酸性リン酸エステルアミン塩0.3質量%、チアジアゾール0.2質量%を添加した動粘度13.6 mm²/s(@100℃)の潤滑油。
- 3) 潤滑油B:精製鉱油Aに、組成物全量基準でポリメタクリレート20質量%、ジブチル亜リン酸エステル0.2質量%、塩基性プライマリーZnDTP1.2質量%、TBN300Caスルフォネート2.0質量%、アルケニルコハク酸イミド0.5質量%、ソルビタンモノオレート0.3質量%を添加した動粘度14.8mm
- 4) ポリサルファイド化合物 A: 式(1) において、 $R^1 \sim R^3$  の炭素数  $8 \times n = 0 \sim 1 \times x$ ,  $y = 3 \sim 9$  のポリサルファイド化合物。

²/s (@100℃) の潤滑油。

- 5) ポリサルファイド化合物 B:式(1) において、 $R^1 \sim R^3$ の炭素数 1.6 または 1.8、 $n=0\sim1$ 、x,  $y=1\sim9$  のポリサルファイド化合物。
- 6) ポリサルファイド化合物 C:式(1) において、 $R^{1} \sim R^{3}$ の炭素数 4、 $n=0\sim1$ 、x,  $y=2\sim1$  3 のポリサルファイド化合物。
- 7) μ<sub>1200</sub> : 10000サイクル後の1200 r p mの40 摩擦係数。
  - 8) [0.5]:ポリサルファイド化合物を組成物全量 基準で硫黄 0.5 質量%となるよう添加した。
  - 【0077】表10結果から明らかなとおり、本発明に係る(A)ポリサルファイド化合物を含有する実施例の潤滑油組成物は、手動または自動変速機のシンクロメッシュ機構やトラクターの湿式ブレーキで用いられる銅合金での動摩擦係数 $\mu_{1200}$ が高く、シンクロメッシュ型手動または自動変速機でのギヤ鳴りの原因となるシンクロ時の摩擦係数の低下を防ぐことができる。
- 50 【0078】 [試験2] 本発明の潤滑油組成物につい

29

\*た。その結果を表2に示した。

て、摩擦特性への影響を評価するため、表1に示した各 組成の静摩擦係数 μι をシンクロ摩擦試験機で測定し \* [0079]

### シンクロ摩擦試験の運転条件

シンクロナイザリング:国産手動変速機用銅合金シンクロナイザリング

ギヤコーン

:国産手動自動変速機用鋼製ギヤコーン

温

:80℃

モーター回転数

: 慣性吸収試験後1 r p m

※10※【表2】

押しつけ荷重

: 400N

押しつけサイクル

:ON 2. 0 sec/OFF 5. 0sec

## [0080]

		※10※【衣乙】	
	組成 [質量%]	シンクロ	
	(A) 成分を 除く潤滑油	(A) 成分	摩擦切 μ <sub>1</sub> <sup>τ)</sup>
実施例7	精製鉱油A <sup>1)</sup>	ボリサルファイド化合物A <sup>4)</sup> [0.5] <sup>8)</sup>	0. 158
実施例8	精製鉱油A1)	ポリサルファイド化合物B <sup>5)</sup> [0.5] <sup>8)</sup>	0. 112
比較例5	精製鉱油A <sup>1)</sup>	_	0. 169
比較例6	精製鉱油A <sup>1)</sup>	ポリサルファイド化合物C <sup>6)</sup> [0.5] <sup>8)</sup>	0. 173
実施例9	潤滑油A <sup>2)</sup>	ポリサルファイド化合物A <sup>4)</sup> [0.5] <sup>8)</sup>	0. 152
実施例 10	<b>潤滑油A<sup>2)</sup></b>	ポリサルファイド化合物B <sup>5)</sup> [0. 5] <sup>8)</sup>	0. 103
比較例7	潤滑油A <sup>2)</sup>	ポリサルファイド化合物C <sup>6)</sup> [0.5] <sup>8)</sup>	0. 162
実施例 11	潤滑油B <sup>3)</sup>	ポリサルファイド化合物A <sup>4)</sup> [0.5] <sup>8)</sup>	0. 140
実施例 12	潤滑油B <sup>3)</sup>	ポリサルファイド化合物B <sup>5)</sup> [0.5] <sup>8)</sup>	0. 096
比較例8	潤滑油B <sup>3)</sup>	ポリサルファイド化合物C <sup>6)</sup> [0.5] <sup>8)</sup>	0.165

【0081】1)精製鉱油A:表1の精製鉱油Aと同

2) 潤滑油A:表1の潤滑油Aと同一。

3) 潤滑油B:表1の潤滑油Bと同一。

- 4)ポリサルファイド化合物A:表1のポリサルファイ ド化合物Aと同一。
- 5) ポリサルファイド化合物 B:表1のポリサルファイ ド化合物Bと同一。
- 6) ポリサルファイド化合物 C:表1のポリサルファイ ド化合物Cと同一。
- 7) μ1: 慣性吸収試験後100サイクル後の1rpm の最大摩擦係数。
- 8) [0.5]:ポリサルファイド化合物を組成物全量 基準で硫黄0.5質量%となるよう添加した。

【0082】表2の結果から明らかなとおり、本発明の 潤滑油組成物において、特に式(1)における $R'\sim R'$ が長鎖のポリサルファイド化合物Bを用いた実施例8、 10および12は対応する比較例5~8に比較して著し く低い μ1 を示す。これは低滑り速度での摩擦係数が低 いことを意味し、手動または自動変速機のシンクロメッ シュ機構でのひっかかり現象の防止やトラクターの湿式 50

30 ブレーキでのブレーキ鳴き防止に有効なことを示してい る。

【0083】 [試験3] 本発明に係る潤滑油組成物によ る、トラクターのブレーキ鳴きへの影響を評価するた め、表3に示す組成を有する実施例13び比較例9の潤 滑油組成物について、以下に示す条件で、油温が5℃及 び油温が外気温と同一の場合のトラクターブレーキ鳴き 試験を行い、その結果を表3に示した。

【0084】トラクターブレーキ鳴き試験

- (1) 使用トラクター: 15馬力トラクター
- (2) 試験方法:まず試験油を充填したトラクターを1 2時間以上低温室(0℃)にて冷やす。低温室から出し たトラクターを暖気なしで時速30kmに加速しフルブ レーキをかけ音の発生を聞いた後油温を測定する。これ を2度繰り返し5℃の試験とする。さらに走行を繰り返 し油温が30℃に達したところでフルブレーキをかけ音 の発生を聞く。これを2度繰り返し外気温の試験とす る。

[0085]

【表3】

40

3	31		32
		実施例13	比較例9
組成	潤滑油	潤滑油C1)	潤滑油C1)
	(A) 成分	ポリサルファイド 化合物B <sup>2)</sup> [O. 5] <sup>4)</sup>	ポリサルファイド 化合物C <sup>3)</sup> [0.5] <sup>4)</sup>
ブレー キ鴨き 試験	油温5℃	聯き小	鳴き大
严硬	油温外気温	鳴きなし	鳴き中

【0086】1)潤滑油C:精製鉱油Aに、組成物全量 基準でポリメタクリレート7.5質量%、塩基性プライ マリーZnDTP1.8質量%、TBN100Caスル フォネート2.0質量%、TBN300Caスルフォネ ート1.5質量%、オレイルアミド0.1質量%を添加 した動粘度9.1mm²/s(@100℃)の潤滑油。 2)ポリサルファイド化合物B:表1のポリサルファイ ド化合物Bと同一。

40:00

40:04

- \* 3) ポリサルファイド化合物 C:表1のポリサルファイド化合物 Cと同一。
  - 4) [0.5]:ポリサルファイド化合物を組成物全量 基準で硫黄0.5質量%となるよう添加した。

【0087】表3の結果から明らかなとおり、本発明の 潤滑油組成物(実施例13)は、トラクターのブレーキ 鳴きの防止効果に優れることがわかる。

40:00

40:04

Z

フロントページの続き			
(51) Int. C1. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テーマコード(参考)
C 1 O M 137/10		C 1 0 M 137/10	B Z
// C10N 10:04		C 1 0 N 10:04	
30:06		30:06	